

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-265058

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/00  
B41N 1/14  
C08G 65/48  
G03F 7/004

(21)Application number : 10-067446

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 17.03.1998

(72)Inventor : SASAKI HIROSHI  
SHOJI SABURO  
KAWASHIMA KENICHI  
ITO YUTAKA**(54) OBJECT HAVING SURFACE WITH COEXISTENCE OF HYDROPHILIC PART AND SUPER-WATER REPELLENT PART, ITS MANUFACTURE AND PRINTING DEVICE USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an object which is used for a printing device using water-color ink and where a super-water repellent surface and a part other than it co-exist by forming a part where a contact angle with water is within a specified range on the surface and, then, permitting substance having the surface where the contact angle with water is  $\leq$  a specified value to be connected or stuck to the part.

**SOLUTION:** Relating to the object having the surface where the contact angle with water is  $\geq 150^\circ$ , a part where the contact angle with water is  $80-130^\circ$  is partially formed on the surface and, then, substance having the surface where the contact angle with water is  $\leq 70^\circ$  is connected or stuck to the part. That is, the coating film of substance where the contact angle with water is  $\leq 70^\circ$  is selectively stuck to the surface with super-water repellent property.

Therefore, the surface indicating super-water repellent property is formed on the prescribed surface of the object, a compound where hydrophilic property is increased by receiving light irradiation is coated on the surface after that and a part where super-water repellent property is desired to be reduced is irradiated with light so as to lose super-water repellent property. Then, substance where hydrophilic property is provided and the contact angle with water is  $\leq 70^\circ$  is stuck to the light irradiation part.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3340377

[Date of registration] 16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-265058

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00 5 0 3
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14
C 0 8 G 65/48		C 0 8 G 65/48
G 0 3 F 7/004	5 2 1	G 0 3 F 7/004 5 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-67446	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 3月17日	(72) 発明者	佐々木 洋 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	庄司 三良 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(72) 発明者	川島 憲一 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
		(74) 代理人	弁理士 平木 祐輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水部分と超撥水部分の共存する表面を有する物品、その製造方法、及びそれを用いた印刷装置

(57) 【要約】

【課題】 水性インキを用いた新しい印刷技術を提供すること。 -

【解決手段】 水との接触角が150°以上の表面を有する物品において、その表面上に部分的に水との接触角が80~130°の部分进行形成し、次にその部分に水との接触角が70°以下の物質を結合または付着させた物品、その製造方法、その物品を活版とする印刷装置、並びにその物品を用いた微細パターン形成等の凹凸形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水との接触角が150°以上の表面を有する物品において、該表面上に部分的に水との接触角が80°～130°の部分形成し、次に該部分に水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合または付着させたことを特徴とする物品。

【請求項2】 水との接触角が70°以下の物質が、R-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>（但し、Rは炭素数1から18の直鎖又は分岐のアルキル基もしくはビニル基、アルキル基の炭素数が1～3のアミノアルキル基、トリル基、またはフェニル基であり、OR'はメトキシ基またはエトキシ基である）、或いは、R-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>（但し、RおよびOR'は上記の定義のとおりである）と水、または水との接触角150°以上の該表面との反応物からなるものであることを特徴とする請求項1に記載の物品。

【請求項3】 水との接触角が150°以上の表面を形成する部材中に以下の

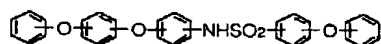
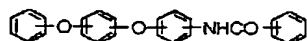
式： $Rf-(R)_z$

[式中、Rfは下記の構造：

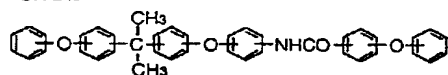
$F(CF_2(CF_3)-CF_2-O-)m-CF(CF_3)CONH-$ ；

$F(CF_2-CF_2-CF_2-O-)m'-CF_2-CF_2-CONH-$ ；または  
 $-HNOC-[-(CF_2-CF_2-O-)n-(CF_2-O-)n']-CF_2-CONH-$   
 から選択され、ここで、mおよびm'は平均9乃至54であり、nは平均8乃至28であり、n'は平均10乃至40である、Rfは下記の構造：

## 【化1】



または



から選択され、zは1または2である]によって示される含フッ素化合物が含有されていることを特徴とする請求項1又は2に記載の物品。

【請求項4】 水との接触角が150°以上の表面上に水との接触角が70°以下の部分を有する物品の製造方法において、該表面上に光照射して部分的に水との接触角が80°～130°の部分形成し、次に該部分に水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合または付着させることを特徴とする方法。

【請求項5】 光を用いて形成される活版を用いる印刷装置において、該装置に用いられる活版の水との接触角が未露光部分で150°以上であり、露光部分上に水との接触角が70°以下の物質が付着または結合していることを特徴とする印刷装置。

【請求項6】 水との接触角が70°以下の物質が、R-Si

(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>（但し、Rは炭素数1から18の直鎖又は分岐のアルキル基もしくはビニル基、アルキル基の炭素数が1～3のアミノアルキル基、トリル基、またはフェニル基であり、OR'はメトキシ基またはエトキシ基である）、或いは、R-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>（但し、RおよびOR'は上記の定義のとおりである）と水、または水との接触角150°以上の該表面との反応物からなるものであることを特徴とする請求項5に記載の印刷装置。

【請求項7】 水との接触角が150°以上の表面を形成する部材中に以下の

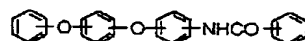
式： $Rf-(R)_z$

[式中、Rfは下記の構造：

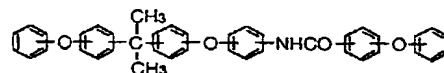
$F(CF_2(CF_3)-CF_2-O-)m-CF(CF_3)CONH-$ ；

$F(CF_2-CF_2-CF_2-O-)m'-CF_2-CF_2-CONH-$ ；または  
 $-HNOC-[-(CF_2-CF_2-O-)n-(CF_2-O-)n']-CF_2-CONH-$   
 から選択され、ここで、mおよびm'は平均9乃至54であり、nは平均8乃至28であり、n'は平均10乃至40である、Rfは下記の構造：

## 【化2】



または



から選択され、zは1または2である]によって示される含フッ素化合物が含有されていることを特徴とする請求項5又は6に記載の印刷装置。

【請求項8】 凹凸形成技術において、水との接触角が150°以上の表面上に光照射して部分的に水との接触角が80°～130°の部分形成し、次に該部分に水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合または付着させることを特徴とする凹凸形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水部分と超撥水部分の共存する表面を有する物品、その製造方法、この物品を用いた印刷装置、および該物品を用いた微細パターン形成等の凹凸形成法に関する。なお、超撥水についての明確な定義はないが、一般に水との接触角が150°以上の表面を超撥水表面と云っている。

## 【0002】

【従来の技術】印刷に用いる活版は凹版印刷、凸版印刷、平版印刷（オフセット印刷）、写真印刷等がある。このうちオフセット印刷は印刷全体の出荷額の約67%（平成6年度）を占める重要な印刷方法である。例えば現在新聞、新聞広告、ポスター、雑誌等の印刷の際用い

10

20

30

40

50

る活版の主流はオフセット印刷である。

【0003】オフセット印刷の印刷方法の一例を以下  
(a)～(d)の操作)に示す。

(a):露光

活版のインクを付着させる部分に光照射する。光の照射された部分は硬化(光硬化)する。未照射部分は硬化しない。

(b):定着

光の未照射部分の表面(光未硬化部分)を除去する。こうして版ができあがる。

(c):水湿し

(b)の操作で未硬化部分の除去されたところに水を付着させる。これは一般に水湿しと呼ばれる。この後インクを付着させるがこのとき用いるインクは疎水性である。そのため水の付着している部分にはインクは付着しない。

(d):印刷

版インクを付着させ紙等に転写する。上記(a)～(d)の操作のうち(c)の水湿し操作はかなりの熟練を必要とすることから、この操作を必要としない水無しオフセット印刷が実際に行われ、またその改良法も提案されている(たとえば、特開平4-251256号公報)。さらに、オフセット印刷方式の欠陥を解消するために、水性インクを用いる印刷技術がいくつか提案されている。たとえば、液体に対して反撥力の強い部材の表面に選択的にまたは選択的且つ可逆的に所望パターンとなる液体付着性領域を形成し、この領域に液体インクを供給し、普通紙等に転写することにより鮮明な画像を得るのに有効な記録体(特開平5-31875号公報);重合体層の表面に画像状に粉体が固着した部分が形成されている平版印刷版であり、粉体が固着している部分の水に対する接触角が20°以下であり、粉体が固着していない重合体層の表面の水に対する接触角が70°以上である印刷版(特開平4-136940号公報);等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、水無しオフセット印刷においては、印刷時の活版の温度コントロールがかなり難しいうえに、しかもインクが疎水性のため印刷部分には静電的にごみ等が付着するトラブルがあった。ごみ等が付着しにくいようにするにはインクを水性にすることが考えられる。

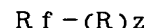
【0005】本発明の目的は、従来の水無しオフセット印刷とは異なる水性インクを用いた新しい印刷装置、およびその装置に用いる超撥水面とそうでない部分を合わせもつ表面をもった物品を提供することである。本発明の別の目的は、前記物品の製造方法を提供することである。本発明の他の目的は、光照射によって超撥水面とそうでない部分を合わせもつ表面をもった物品を形成することから、新しい凹凸形成方法を提供することである。その際、超撥水性を示さない部分の水との接触角を

70°以下に下げることにより微細な加工が可能になると考えられる。

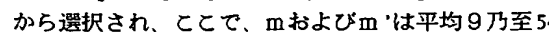
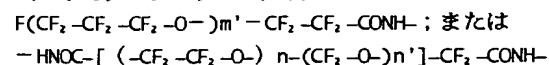
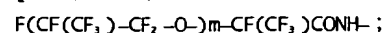
【0006】

【課題を解決するための手段】上記(c)の水湿しは未露光部分の撥インク性が十分あれば必要ないことになり、したがって未露光部分のインクに対する接触角が十分大きければ不要であろうと考えられ、またインクは水性インクを用いればごみの静電的な付着がかなり防げると考え検討を始めた。その結果、本発明者らは下記の手段が上記問題の克服に有効であることを見出し本発明に至った。

1. 水との接触角が150°以上の表面を有する物品において、該表面上に部分的に水との接触角が80°～130°の部分形成し、次に該部分に水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合または付着させたことを特徴とする物品。
2. 上記1において、水との接触角が70°以下の物質が樹脂成分を50wt%以上含んでいることを特徴とする物品。
3. 上記2において、水との接触角が70°以下の物質が平均粒径0.01～3μmの粒子を樹脂成分の10～100wt%含有していることを特徴とする物品。
4. 上記3において、平均粒径0.01～3μmの粒子の構成材料が酸化珪素、酸化アルミニウムおよび酸化チタンから選ばれることを特徴とする物品。
5. 上記2において、樹脂が塩構造を有することを特徴とする物品。
6. 上記5において、樹脂の塩構造がカルボキシル基とアミノ基からなることを特徴とする物品。
7. 上記6において、カルボキシル基とアミノ基からなる塩構造を有する樹脂がポリアクリル酸とポリアリルアミンからなることを特徴とする物品。
8. 上記1において、水との接触角が70°以下の物質がR-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>。(但し、Rは炭素数1から18の直鎖又は分岐のアルキル基もしくはビニル基、アルキル基の炭素数が1～3のアミノアルキル基、トリル基、またはフェニル基であり、OR'はメトキシ基またはエトキシ基である)、或いは、R-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>。(但し、RおよびOR'は上記定義のとおりである)と水、または水との接触角150°以上の表面との反応物からなるものであることを特徴とする物品。
9. 上記1～8において、水との接触角が150°以上の表面を形成する部材中に式:



[式中、Rfは下記の構造:



から選択され、ここで、mおよびm'は平均9乃至54で

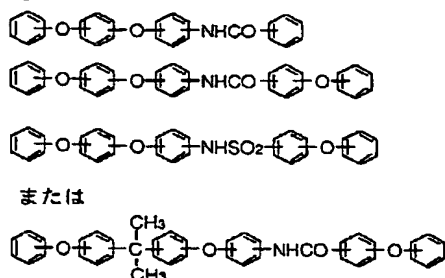
50

あり、nは平均8乃至28であり、n'は平均10乃至40で

ある、Rは下記の構造：

【0007】

【化3】



から選択され、zは1または2である]で示される含フッ素化合物が含有されていることを特徴とする物品。

10. 水との接触角が150°以上の表面上に水との接触角が70°以下の部分を有する物品の製造方法において、該表面上に光照射して部分的に水との接触角が80~130°の部分的形成し、次に該部分に水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合または付着させることを特徴とする方法。

11. 上記10において、光照射がレーザー、キセノンランプまたは水銀ランプによって行われることを特徴とする方法。

12. 上記10または11において、水との接触角が70°以下の表面を有する物質を付着させる操作が親水性を有する物質の水溶液または水性懸濁液を付着させることによって行われることを特徴とする方法。

13. 上記10または11において、水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合させる操作が親水性を有する物質を形成する材料の蒸気に触れさせることによって行われることを特徴とする方法。

14. 光を用いて形成される活版を用いる印刷装置において、該装置に用いられる活版の水との接触角が未露光部分で150°以上であり、露光部分上に水との接触角が70°以下の物質が付着または結合していることを特徴とする印刷装置。

15. 上記14において、水との接触角が70°以下の物質が樹脂成分を50wt%以上含んでいることを特徴とする印刷装置。

16. 上記15において、水との接触角が70°以下の物質が平均粒径0.01~3μmの粒子を樹脂成分の10~100wt%含有していることを特徴とする印刷装置。

17. 上記16において、平均粒径0.01~3μmの粒子の構成材料が酸化珪素、酸化アルミニウムおよび酸化チタンから選ばれることを特徴とする印刷装置。

18. 上記15において、樹脂が塩構造を有することを特徴とする印刷装置。

19. 上記18において、樹脂の塩構造がカルボキシル基とアミノ基からなることを特徴とする物品。

20. 上記19において、カルボキシル基とアミノ基からな

る塩構造を有する樹脂がポリアクリル酸とポリアリルアミンからなることを特徴とする印刷装置。

21. 上記14において、水との接触角が70°以下の物質がR-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>（但し、Rは炭素数1から18の直鎖又は分岐のアルキル基もしくはビニル基、アルキル基の炭素数が1~3のアミノアルキル基、トリル基、またはフェニル基であり、OR'はメトキシ基またはエトキシ基である）、或いは、R-Si(OR')<sub>3</sub>またはSi(OR')<sub>4</sub>（RおよびOR'は上記定義のとおりである）と水、または水との接触角150°以上の表面との反応物からなるものであることを特徴とする印刷装置。

22. 上記14~21において、水との接触角が150°以上の表面を形成する部材中に

式：Rf-(R)<sub>z</sub>

【式中、Rfは下記の構造：

F(CF(CF<sub>3</sub>)-CF<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)CONH-

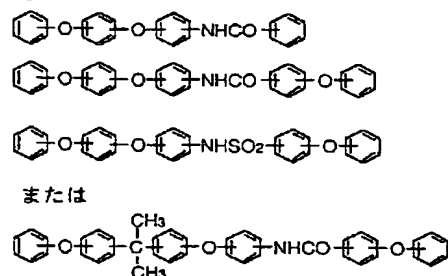
F(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O)<sub>m'</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CONH-；または

-HNOC-[(-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-(CF<sub>2</sub>-O)<sub>n'</sub>]-CF<sub>2</sub>-CONH-

から選択され、ここで、mおよびm'は平均9乃至54であり、nは平均8乃至28であり、n'は平均10乃至40である、Rは下記の構造：

【0008】

【化4】



から選択され、zは1または2である]で示される含フッ素化合物が含有されていることを特徴とする印刷装置。

23. 凹凸形成技術において、水との接触角が150°以上の表面上に光照射して部分的に水との接触角が80~130°の部分的形成し、次に該部分に水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合または付着させることを特徴とする凹凸形成方法。

24. 上記23において、光照射がレーザー、キセノンランプまたは水銀ランプによって行われることを特徴とする方法。

25. 上記23または24において、水との接触角が70°以下の表面を有する物質を付着させる操作が親水性を有する物質の水溶液または水性懸濁液を付着させることによって行われることを特徴とする方法。

26. 上記23または24において、水との接触角が70°以下の表面を有する物質を結合させる操作が親水性を有する物質を形成する材料の蒸気に触れさせることによって行

われることを特徴とする方法。

【0009】

【発明の実施の形態】水との超撥水性を示す表面に選択的に超撥水性を示さない部分を作ってやれば水性インキ用の活版として機能する訳である。しかし細かい文字（10ポイント以下）の場合、超撥水性を示さない部分の水との接触角が大きい（ $110^\circ$ 以上）と解像度が低下し画数の多い漢字では細かい部分の再現が困難になる。現在インクジェットプリンタや電子写真方式のプリンターでは最低でも300dpi程度の解像度であるので、その程度

の解像度を目指すには本発明者らの検討では超撥水性を示さない部分の接触角は $70^\circ$ 以下は必要であることが判明した。本発明はこの点を考慮し超撥水性を示さない部分の接触角は $70^\circ$ 以下である表面を作製することについて記述する。

【0010】初めに、超撥水性を示す表面に選択的に水との接触角が $70^\circ$ 以下の物質の塗膜を付着させる方法を記述する。まず本発明の活版等を作製するための物品の所定の表面に超撥水性を示す表面を形成する。次にこの表面に光照射を受けて親水性の増加する化合物（光反応性物質）を塗布する。その後撥水性を低下させたい部分に光を照射する。この場合、光反応性物質が親水性を増加させる構造に変化するのに必要な波長で、且つ親水性を増加させる構造に変化するのに十分な光強度の光を照射する。これによって光を照射した部分の超撥水性が失われる。このとき光照射部分の水との接触角は後述の光反応性物質によって異なるが低い接触角を与えるものでもその値は $80^\circ$ 程度である。またものによっては $130^\circ$ を越える接触角を与えるものもあるが後述の（1）或いは（2）の操作の際、親水性の物質の付着が不十分になるので、用いる光反応性物質は $130^\circ$ 以下の接触角を与えるものが望ましい。

【0011】次に光照射部分に親水性を有する物質を付着させる。この方法としては種々の方法があるが、ここではその中の2つ（以下の（1）、（2））を示す。

（1）：親水性を有する物質の水溶液または水性懸濁液を付着させる方法。

（2）：親水性を有する物質を形成する材料の蒸気に触れさせる方法。

（1）は以下のようにして行うことができる。まず光を照射後の表面に親水性を有する物質の水溶液または水性懸濁液を塗布する。光を照射された部分にのみこの水溶液または水性懸濁液が付着する。この水溶液または水性懸濁液が乾燥すると水との接触角が $70^\circ$ 以下になるものであれば物質の種類は特に限定を受けるものではない。しかし後述の微粒子を混ぜた場合、付着物中の微粒子の保持が必要であるため樹脂が望ましい。この表面を乾燥することで超撥水性を示す表面に選択的に水との接触角が $70^\circ$ 以下の物質の塗膜を付着させることが可能となる。

【0012】ところで、（1）の操作により親水性を有する物質が付着した部分は超撥水表面より盛り上がる。即ちこれは凹凸形成技術の一つとみなすことができる。照射する光のスポット径を小さくすれば微細な凹凸形成が可能になるわけであり、新しい微細加工技術の方法としても重要である。微粒子の添加量は、少なすぎると微粒子が樹脂等の親水性を有する物質中に完全に埋もれてしまうため凹凸を形成しなくなり、多すぎると親水性を有する物質が微粒子を保持できなくなる。また、保持できたとしてもその部分はもろくなる。そのため、これを印刷装置の活版等に用いるには強度が低すぎる。これらを考慮すると、微粒子の添加量としては親水性を有する物質に対して10～100重量%程度が適当である。

【0013】（2）は以下のようにして行うことができる。まず光を照射後の表面に水で湿らせた目の細かなスポンジまたはティッシュペーパーに触れさせる。光照射部分は親水性が高いため、そこに水が付着する。この場合水の付着量はごくわずかでかまわない。次に親水性の物質を形成する材料の蒸気に触れさせる。この材料としては $R-Si(OR')$ 、または $Si(OR')$ 、（但し、 $R$ は炭素数1から18の直鎖又は分岐のアルキル基、またはフェニル基であり、 $OR'$ はメトキシ基またはエトキシ基である）が挙げられる。これらの材料は水と反応し $SiO_2$ を形成したり、超撥水表面に存在する水酸基と反応し表面に固定される。

【0014】（1）の場合用いる物質としては、親水性を有する樹脂が挙げられる。樹脂としてはポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン等が挙げられる。また分子内にアンモニウム塩構造を有するポリアミド酸塩等も挙げられる。ポリアミド酸塩は加熱により一部がポリイミドに変化するので付着物としてはポリイミドも挙げられる。付着後の付着物の平坦性を向上させるためには、これらの物質の平均分子量は大きい方が望ましい。例えば樹脂としてポリビニルアルコールの場合、平均分子量が22,000のものをを用いると、付着後乾燥したものは物理的にもろく、指で擦ると粉状になって剥離する。しかし平均分子量が66,000のものをを用いた場合は平均分子量が22,000のものより柔軟性がある。そのため平均分子量が22,000のものより丈夫である。また平均分子量が88,000のものをを用いた場合はより柔軟性の程度が向上するため好ましい。樹脂の含有量は多い方が後述の微粒子を保持しやすいし、物理的強度も高い。そのため樹脂は付着物全体の50wt%以上含有されていることが望ましい。

【0015】また表面に規則的凹凸を形成することで親水性を高めることも可能である。この場合親水性の物質の水溶液または水性懸濁液中にある程度粒径の揃った微粒子を分散させる方法が挙げられる。この場合、その粒径は大きすぎると親水性の物質によって保持できなくなる。また小さすぎると凹凸を形成することができなくな

ってしまう。そのため平均粒径としては $0.01\sim 3\mu\text{m}$ あたりが適当である。ところでポリアクリル酸等の酸はポリエチレンイミン、ポリアリルアミン等の塩基と塩を形成する。高分子の塩の場合分子内の複数の酸性発現残基と塩基性発現残基（ポリアクリル酸の場合はカルボキシル基、ポリエチレンイミンやポリアリルアミンの場合はアミノ基）による塩を形成する。この塩は水には不溶であり、しかも塩構造なので親水性が高いという特徴をもっている。そのため本発明の物品を水性インクの活版として用いる際に親水性の付着物が高分子の塩構造の場合はインクにより侵されにくいという利点を持っている。ポリイミドも耐水性は高いので上記使用の際は好ましい物質と言える。ただポリイミド酸塩に比べて親水性が低いのでこの場合は上記 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ の微粒子を用いることが望ましい。微粒子の材質としては、水に溶解或いは水により膨潤しないものであれば特に限定はない。具体的には、Au、Pt、Ag、Cu、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の無機材料、複写機やプリンター等で用いられているトナー、吸着剤等で用いられているカーボンブラック等も挙げられる。これらの中では $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の無機の酸化物が付着物の親水性を高める傾向があるので特に好ましい。なおFe等は水に入れておくと徐々に腐食するので、その場合は上記親水性を有する物質の水溶液または水性懸濁液に添加後は速やかに用いる方がよい。

【0016】(2)の場合用いる物質の一般式はとしては、 $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ 、または $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 、(但し、Rは炭素数1から18の直鎖又は分岐のアルキル基もしくはビニル基、アルキル基の炭素数が1~3のアミノアルキル基、トリル基、またはフェニル基であり、OR'はメトキシ基またはエトキシ基である)である。具体的には $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ の場合、たとえばトリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシ-n-プロピルシラン、トリメトキシ-n-ブチルシラン、トリメトキシ-n-ヘキシルシラン、トリメトキシ-n-オクチルシラン、トリメトキシ-n-デシルシラン、トリメトキシ-n-ドデシルシラン、トリメトキシ-n-ヘキサデシルシラン、トリメトキシ-n-オクタデシルシラン、トリメトキシビニルシラン、トリメトキシトリルシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルアミン、トリメトキシイソプロピルシラン、トリメトキシ-t-ブチルシラン、トリメトキシシクロプロピルシラン、トリメトキシシクロヘキシルシラン、トリメトキシシクロオクチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、等が挙げられる。 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ の場合、たとえばテトラメチルオルソシリケート、テトラエチルオルソシリケート、テトラ-n-プロピルオルソシリケート、テトラ-n-ブチルオルソシリケートが挙げられる。水との反応性はR'の炭素数が小さいほど高い傾向がある。具体的にはOR'がメトキシ基の場合エトキシ基より反応性が高い。ただ保存安定性という点で見ると反応性の低い方が湿気等による変化が少ない。

【0017】光反応性物質としては、マラカイトグリーンカルビノールベース等を含む紫外光照射により分子内で塩構造を形成するトリフェニルメタン誘導体、同じく紫外光照射によって分子内で塩構造を形成するスピロビラン誘導体、4,5-エポキシ-2-シクロペンテン誘導体等のフォトクロミック化合物が挙げられる。また光を照射されると酸を発生する光酸発生剤、塩基を発生する光塩基発生剤等も挙げられる。ところで前述のように光照射部分の水との接触角は $130^\circ$ を超えない方がよい。この点でみると、トリフェニルメタン誘導体を用いた場合水との接触角は最低約 $80^\circ$ まで低下する。しかしスピロビラン誘導体は最低でも約 $90^\circ$ 程度、4,5-エポキシ-2-シクロペンテン誘導体は最低でも約 $110^\circ$ 程度までしか低下しない。また塗布濃度、塗布層からの引き上げ速度によって上記光反応性物質を用いた場合でも接触角は $130^\circ$ を超えることもある。しかしその後親水性の物質の水溶液または水性懸濁液を付着させる際、その付着が不十分になるので、用いる光反応性物質、及びその塗布条件は光照射後の部分が $130^\circ$ 以下の接触角を与えるものが望ましい。

【0018】トリフェニルメタン誘導体としては、マラカイトグリーン系の化合物が挙げられる。具体的には、ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フェニルメタノール、ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]フェニルメタノール、ビス[4-(ジブチルアミノ)フェニル]フェニルメタノール、ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]フェニルメタン、ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]フェニルメタン等が挙げられる。

【0019】スピロビラン誘導体としては、具体的には1,3,3-トリメチルインドリノベンゾピリロスビラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスビラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-6'-プロモベンゾピリロスビラン、1-n-デシル-3,3-ジメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスビラン、1-n-オクタデシル-3,3-ジメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピリロスビラン、3',3'-ジメチル-6-ニトロ-1'-[2-(フェニルカルバモイル)エチル]スピロ[2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリン]、1,3,3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスビラン、1,3,3-トリメチルインドリノ-b-ナフトピリロスビラン等が挙げられる。

【0020】4,5-エポキシ-2-シクロペンテン誘導体としては2,3-ジフェニル-1-インデノンオキシド、2,3-ジメチル-1-インデノンオキシド等が挙げられる。光酸発生剤としては通常の感光性樹脂組成物に用いるものが挙げられる。これらの基本構造はオニウム塩系、ハロゲン化合物系、スルホン酸エステル系、スルホン化合物系、ジアゾナフトキノン系といったものが挙げられる。オニウム塩系としては、たとえばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げ

られる。ハロゲン化合物系としては、たとえば2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、1,3,5-トリス(2,3-ジプロモプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン等が挙げられる。スルホン酸エステル系としては、たとえばトリス(メタンスルホンイルオキシ)ベンゼン、トリス(エタンスルホンイルオキシ)ベンゼン、 $\alpha$ -ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸メチル、 $p$ -ニトロベンジルスルホン酸ベンゾエート、 $p$ -ニトロベンジルスルホン酸ナフタレート、 $p$ -ニトロベンジルスルホン酸アンスレート、 $p$ -ニトロベンジルスルホン酸-9',10'-アンスレート、トリフルオロメタンスルホンイルオキシナフタルイミド、トリフルオロメタンスルホンイルオキシベンズイミド等が挙げられる。スルホン化合物系としては、たとえばジスルホンジアゾメタン、ジスルホン等が挙げられる。ジアゾナフトキノ系としては、たとえば3,4,4'-トリス(ジアゾナフトキノンスルホンイルオキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラ(ジアゾナフトキノンスルホンイルオキシ)ベンゾフェノン等が挙げられる。これらの化合物は光照射されることによって分解し酸を発生する。

【0021】光塩基発生剤も通常の感光性樹脂組成物に用いるものが挙げられる。これらの基本構造はトシルアミドやカルバメートといったものが多い。具体的には、 $N$ -シクロヘキシルパラトルエンスルホンイルアミド、 $N$ -[1-(3,5-ジメトキシフェニル)-1-メチルエトキシカルボニル]シクロヘキシルアミド、 $N$ -[(2,6-ジニトロフェニル)メトキシカルボニル]シクロヘキシルアミド、 $N$ -[(2,6-ジニトロフェニル)エトキシカルボニル]シクロヘキシルアミド、 $N$ -[ビス(2,6-ジニトロフェニル)メトキシカルボニル]シクロヘキシルアミド、 $N$ -[ビス(2-ニトロフェニル)メトキシカルボニル]シクロヘキシルアミド、 $N$ -[ビス(2-ニトロフェニル)メトキシカルボニル]オクタデシルアミド、 $N$ -[(2-ニトロフェニル)メトキシカルボニル]オクタデシルアミド、 $N$ -[1-(2-ニトロフェニル)エトキシカルボニル]オクタデシルアミド、 $N$ -[1-(4,5-ジメチル-2-ニトロフェニル)エトキシカルボニル]オクタデシルアミド、 $N$ -[1-(4-メチル-2-ニトロフェニル)エトキシカルボニル]オクタデシルアミド等が挙げられる。これらの化合物についてはジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ、1991年、第113巻、4303-4313頁等の記載を参考にすれば合成できる。これら化合物は光照射されることにより分解して塩基を発生する。

【0022】光の照射方法としては、レーザー、キセノンランプ、水銀ランプ等が挙げられる。照射光が光反応性物質の構造変化を伴う波長の光を照射するのであれば、装置には特に限定はない。キセノンランプ、水銀ランプ等はモノクロメーターやフィルター等で必要な波長の光を表面に照射することで反応性物質の構造変化を起こすことが可能となる。照射エネルギーが小さい場合は

照射時間を長くすることで対応する。

【0023】次に超撥水面の構築方法を記述する。超撥水面の構築方法は幾つかの報告がある。本発明で用いる超撥水面は、光で親水性の増加する化合物を付着させる際に用いる物質で超撥水性が失われなければこれらに限定されるものではない。超撥水性が失われる場合としては、例えば光で親水性の増加する化合物を塗布する際、用いる溶媒で超撥水面が溶解等の変化を受ける場合等が考えられる。上記の条件を満たす超撥水性を示す表面(超撥水面)を構築する方法の一つを以下に記述する。これは超撥水性を示す塗膜を形成する塗料(以後、超撥水塗料と略記する)を用いる方法である。塗料は基本的には撥水性を発現するための含フッ素化合物、表面凹凸を発現するための微粒子、含フッ素化合物、微粒子等を保持するための樹脂、そしてこれらを溶解・分散させるための溶媒からなる。これは特開平9-279056号公報に記載のものの幾つかが挙げられる。

【0024】樹脂としては光で親水性の増加する化合物を塗布する際、用いる溶媒で超撥水面が溶解等の変化を受ける可能性のあるアクリル系の樹脂は用いない方が好ましい。エポキシ系の樹脂、ポリイミド、グラスレジン等のように熱等で硬化、或いは架橋する樹脂を用いる方が好ましい。微粒子としては超撥水塗料に用いる溶媒に部分的または完全に溶解するようなものは超撥水表面に必要な凹凸を形成できなくなる恐れがあるので好ましくない。溶媒に溶解しにくい微粒子が好ましい。このようなものとしては、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 等の無機の化合物(どちらかという酸化物が安定)が挙げられる。また複写機やプリンターの現像機中のフェライト等のキャリア、吸着剤等で用いられているカーボンブラック等も挙げられる。微粒子の大きさは平均粒径で $0.01 \sim 3 \mu m$ 程度のものを用いる。 $0.01 \mu m$ より小さいと表面凹凸形成にほとんど寄与しなくなる。また $3 \mu m$ より大きいと超撥水塗膜の物理的強度が低下する傾向がある。特に超撥水性を向上させるには、平均粒径の異なるものを用いることが好ましい。この点を具体的に検討したところ、大きい微粒子と小さい微粒子の平均粒径の比が $50:1 \sim 1000:1$ の範囲である場合、その表面の超撥水性が良好であった。

【0025】含フッ素化合物としては、たとえばパーフルオロアルキル鎖を有する化合物、パーフルオロポリエーテル鎖を有する化合物、芳香環にフルオロ基やトリフルオロメチル基を有する化合物等が挙げられる。このうち撥水性を向上させるためにはパーフルオロアルキル鎖を有する化合物、パーフルオロポリエーテル鎖を有する化合物の方が効果的である。なお樹脂等と混ぜ合わせて超撥水塗料を調製する際、用いる溶媒に溶解或いは溶解までいかなくとも混和している方が塗膜形成の際は均一に分布するので好ましい。ところがパーフルオロアルキル鎖を有する化合物、パーフルオロポリエーテル鎖を有



する化合物で分子量の大きなものは樹脂を良く溶解する有機溶媒（アセトン、エチルメチルケトン、シクロルメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、イソホロン等）への溶解性が低い。そのため末端に適切な残基を結合させることでこれら有機溶媒への溶解性を確保することが望ましい。

【0026】その方法としては、パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端が $\text{CH}_2\text{I}$ か $\text{CH}_2\text{Br}$ （但し、 $\text{CH}_2\text{Br}$ の材料の方が $\text{CH}_2\text{I}$ の材料より反応性が低い）といったハロゲン化アルキルの材料は、直鎖または分岐のヘキサノール、オクタノール、シスもしくはトランスシクロヘキサノール、カテコール誘導体、等の水酸基をONaやOKといった、即ちアルコラートに変換した材料と反応させエーテル結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。また末端にアミノ基を有する材料（例えばアニリン、直鎖もしくは分岐のヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、等）と反応させアミン結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。パーフルオロアルキル鎖の末端がハロゲン化アルキルの材料としては、たとえば2-（パーフルオロブチル）エチルイオダイド、2-（パーフルオロヘキシル）エチルイオダイド、2-（パーフルオロオクチル）エチルイオダイド、2-（パーフルオロデシル）エチルイオダイド、2-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）エチルイオダイド、2-（パーフルオロ-5-メチルオクチル）エチルイオダイド、2-（パーフルオロ-5-メチルデシル）エチルイオダイド、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルイオダイド、1H,1H,7H-デカフルオロヘプチルイオダイド等が挙げられる。パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端が $\text{CH}_2\text{OH}$ の材料は、末端がハロゲン化アルキルの材料（例えばベンジルブロマイド、直鎖もしくは分岐のヘキシルブロマイド、オクチルブロマイド、デシルブロマイド、等）と反応させエーテル結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。また末端にカルボキシル基を有する材料（例えば安息香酸、直鎖もしくは分岐のヘキシル酸、オクチル酸、デシル酸、等）等と反応させ、エステル結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることも可能となる。パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端が $\text{CH}_2\text{OH}$ の材料としては、たとえば2-（パーフルオロヘキシル）エタノール、2-（パーフルオロオクチル）エタノール、2-（パーフルオロデシル）エタノール、3-（パーフルオロヘキシル）エタノール、3-（パーフルオロオクチル）エタノール、3-（パーフルオロデシル）エタノール、ダイキン工業製デムナムSA、アウジモント社製フォンブリンZ-DOL等が挙げられる。デュボン社製クライトックス157FS系の材料は末端がカルボキシル基のパーフルオロポリエーテルである。この末

端は水素化アルミニウムリチウムによって還元し $\text{CH}_2\text{OH}$ の形に変換できる。そのためこの還元された材料も上記の末端が $\text{CH}_2\text{OH}$ の材料として使用できる。

【0027】パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端が $\text{CO}_2\text{H}$ の材料は、末端にアミノ基を有する材料（例えばアニリン、直鎖もしくは分岐のヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、等）と反応させアミド結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。また末端に水酸基を有する材料（例えば直鎖もしくは分岐のヘキサノール、オクタノール、シスもしくはトランスシクロヘキサノール、カテコール誘導体、等）と反応させエステル結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端が $\text{CO}_2\text{H}$ の材料としては、たとえばパーフルオロヘキサン酸、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロデカン酸、7H-ドデカフルオロヘプタン酸、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸、パーフルオロアゼライン酸、ダイキン工業製デムナムSH、アウジモント社製フォンブリンZ-DIAC、デュボン社製クライトックス157FS-L、同じく157FS-M、同じく157FS-H等が挙げられる。

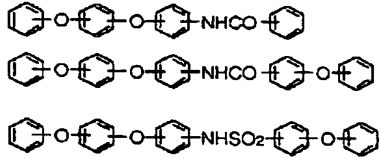
【0028】パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端がエポキシ基の材料は、末端にアミノ基を有する材料、水酸基を有する材料、等と反応させ種々の結合を介して結合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端がエポキシ基の材料としては、たとえば3-パーフルオロヘキシル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロオクチル-1,2-エポキシプロパン、3-パーフルオロデシル-1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル-1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-5-メチルオクチル-1,2-エポキシプロパン、3-（パーフルオロ-5-メチルデシル-1,2-エポキシプロパン、3-（1H,1H,7H-デカフルオロヘプチルオキシ）-1,2-エポキシプロパン、3-（1H,1H,9H-ヘキサデカフルオロノニルオキシ）-1,2-エポキシプロパン等が挙げられる。

【0029】パーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端に $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基を有する材料は、スチレン、アルキルメタクリレート等の $\text{CH}=\text{CH}_2$ 残基を有する材料と重合させることによって有機溶媒への溶解性を向上させることが可能となる。但し、1分子あたりの反応点が2点以上になるので重合しすぎると分子量が大きくなり溶解性が低下する可能性もある。パーフルオロアルキル鎖末端に $\text{CH}=\text{CH}_2$ 基を有する材料としては、たとえば（パーフルオロヘキシル）エチレン、（パーフルオロオクチル）エチレン、（パーフルオロデシル）エチレン、1,6-ジビニルデカフルオロヘキサン、1,8-ジビニルヘキサデカフルオロオクタン等が挙げられる。

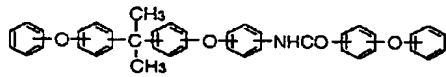
【0030】上記含フッ素化合物のうち有機溶媒に溶解しやすく、超撥水表面を形成する際に用いられる樹脂の一つであるエポキシ樹脂のモノマーとの相溶性も良好で、且つ超撥水表面を形成しやすいものとしては下記に示す化合物が挙げられる。

【0031】

【化5】

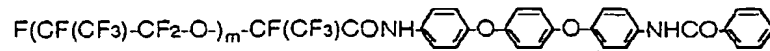


または



10

\*



化合物1

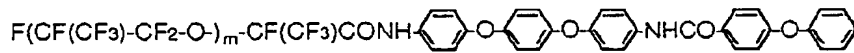
※20※【化7】



化合物2

【0033】

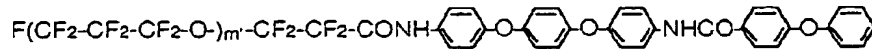
★ ★【化8】



化合物3

【0034】

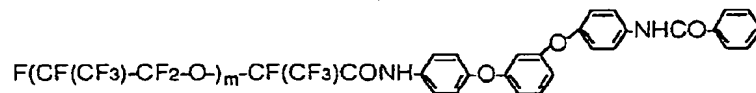
☆ ☆【化9】



化合物4

【0035】

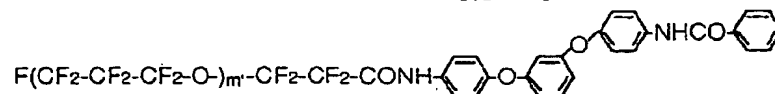
◆ ◆【化10】



化合物5

【0036】

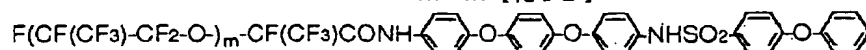
\* \*【化11】



化合物6

【0037】

※ ※【化12】



化合物7

【0038】

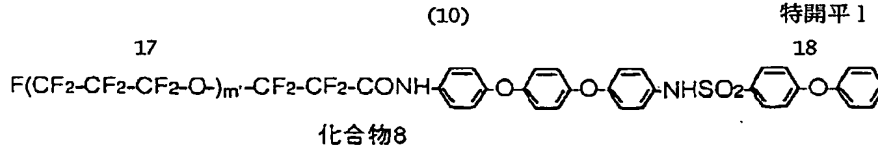
【化13】

【0039】

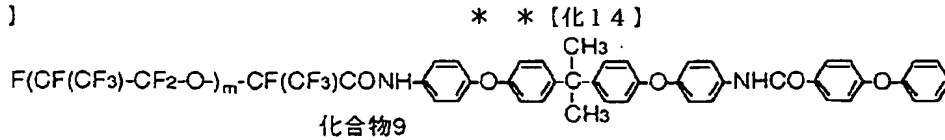
\* これらの化合物のうち以下に示す化合物1~11のものがエポキシ樹脂の他グラスレジン等への相溶性も良好であるので特に好ましい。

【0032】

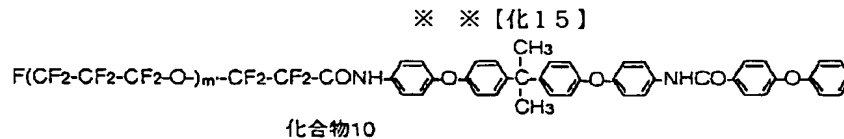
【化6】



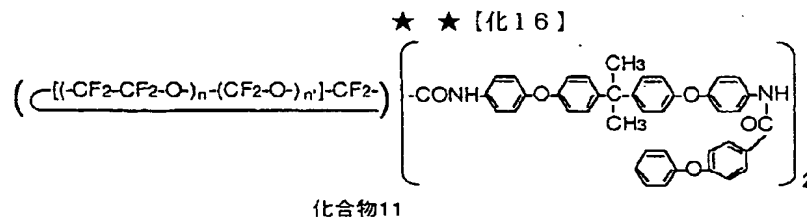
【0040】



【0041】



【0042】



パーフルオロオキシアルキレン鎖の平均分子量は、化合物1~8のものが1,500~5,000 (mおよびm'は平均9乃至30である)、化合物9、10のものが2,000~9,000 (mおよびm'は平均11乃至54である)、化合物11は2,000~5,000 (nは平均8乃至28、n'は平均10乃至40である)のものがモノマーとの相溶性が良好であるので好適である。

【0043】なおパーフルオロポリエーテル鎖のうち繰り返し単位が $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{-O}-$ のものは、原料としてデュボン社製クライトックス157FS-L、クライトックス157FS-M、またはクライトックス157FS-Hを用いたものである。繰り返し単位が $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-O}-$ のものは、原料としてダイキン工業製デムナムSHを用いたものである。繰り返し単位が $-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_x\text{-(CF}_2\text{O)}_y\text{-}$ のものは原料としてアウジモント社製フオンブリンZ-DIACを用いたものである。

【0044】なお含フッ素化合物の合成方法の例は以下に示す通りである。

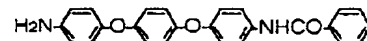
(化合物1の合成) デュボン社製クライトックス157FS-L (平均分子量2,500; mは平均15である) (25重量部) を3M社製フロリナートFC-72 (100重量部) に溶解し、これに塩化チオニル (2重量部) とジクロルメタン (20重量部) を加え、攪拌しながら48時間還流する。塩化チオニルとFC-72をエバポレーターで揮発させクライトックス157FS-Lの酸クロライド (25重量部) を得る。

【0045】三井東圧社製1,4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン (29重量部)、トリエチルアミン (25重量部) をジクロルメタン (300重量部) に溶解し攪拌中、これにベンゾイルクロライド (14重量部) をジクロルメタン (100重量部) に溶解したものを2時間かけて滴下し、その後も20時間攪拌する。反応液をろ紙でろ過し、

ろ液をエバポレーターで濃縮後カラムクロマトグラフィー (和光純薬社製ワコーゲルC-200) で分離・精製し、アミノ基の片方にベンゼン環を有する化合物12 (20重量部) を得る。

【0046】

【化17】



クライトックス157FS-Lの酸クロライド (25重量部)、化合物12 (4重量部)、トリエチルアミン (2重量部)、及びジクロルメタン (20重量部) をFC-72 (100重量部) に加え、攪拌しながら48時間還流する。反応液をろ紙でろ過し、ろ液を12時間静置する。上層のジクロルメタン層を除き、新たにジクロルメタン (20重量部) を加え1時間攪拌した後12時間静置する。上層のジクロルメタン層を除き、下層のFC-72層中のFC-72をエバポレーター、真空ポンプで揮発させ、目的の化合物1 (25重量部; mは平均15である) を得た。

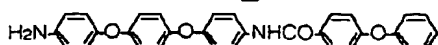
(化合物2の合成) デュボン社製クライトックス157FS-L (平均分子量2,500) (25重量部) の代わりにダイキン工業社製デムナムSH (平均分子量3,500; m'は平均21である) (35重量部) を用いる以外は化合物1の合成と同様にして、化合物2 (35重量部; m'は平均21である) が得られた。

(化合物3の合成) ベンゾイルクロライド (14重量部) の代わりにフェノキシ安息香酸クロライド (23重量部) を用いる以外は化合物12の合成と同様にして、化合物13 (25重量部) を得る。

【0047】

【化18】

19



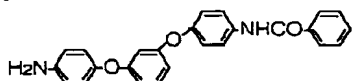
次に化合物12(4重量部)の代わりに化合物13(5重量部)を用いる以外は化合物1の合成と同様にして、化合物3(25重量部; mは平均15である)が得られた。

(化合物4の合成) デュボン社製クライトックス157FS-L(平均分子量2,500)(25重量部)の代わりにダイキン工業社製デムナムSH(平均分子量3,500)(35重量部)を用いる以外は化合物3の合成と同様にして化合物4(35重量部; m'は平均21である)が得られた。

(化合物5の合成) 1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(29重量部)の代わりに三井東圧社製1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(29重量部)を用いる以外は化合物12の合成と同様にして、化合物14(20重量部)を得る。

【0048】

【化19】



次に化合物12(4重量部)の代わりに化合物14(4重量部)を用いる以外は化合物1の合成と同様にして、化合物5(25重量部; mは平均15である)が得られた。

(化合物6の合成) デュボン社製クライトックス157FS-L(平均分子量2,500)(25重量部)の代わりにダイキン工業社製デムナムSH(平均分子量3,500)(35重量部)を用いる以外は化合物5の合成と同様にして、化合物6(35重量部; m'は平均21である)が得られた。

(化合物7の合成) ベンゾイルクロライド(14重量部)の代わりにベンゼンスルホン酸クロライド(18重量部)を用いる以外は化合物12の合成と同様にして、化合物15(21重量部)を得る。

【0049】

【化20】



次に化合物12(4重量部)の代わりに化合物15(5重量部)を用いる以外は化合物1の合成と同様にして、化合物7(25重量部; mは平均15である)が得られた。

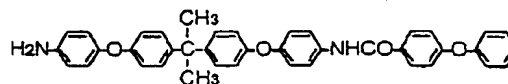
(化合物8の合成) デュボン社製クライトックス157FS-L(平均分子量2,500)(25重量部)の代わりにダイキン工業社製デムナムSH(平均分子量3,500)(35重量部)を用いる以外は化合物7の合成と同様にして、化合物8(35重量部; m'は平均21である)が得られた。

(化合物9の合成) 1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(29重量部)の代わりに三井東圧社製2,2-ビス[4-アミノフェノキシ]フェニル]プロパン(41重量部)を用いる以外は化合物12の合成と同様にして、化合物16(30重量部)を得る。

【0050】

20

【化21】



次に化合物12(4重量部)の代わりに化合物16(7重量部)を用いる以外は化合物1の合成と同様にして、化合物9(25重量部; mは平均15である)が得られた。

(化合物10の合成) デュボン社製クライトックス157FS-L(平均分子量2,500)(25重量部)の代わりにダイキン工業社製デムナムSH(平均分子量3,500)(35重量部)を用いる以外は化合物9の合成と同様にして、化合物10(35重量部; m'は平均21である)が得られた。

(化合物11の合成) アウジモント社製Z-DIAC(平均分子量4,000; nは平均21, n'は平均22である)(40重量部)をFC-72(200重量部)に溶解し、これにジシクロヘキシルカルボジイミド(5重量部)、化合物16(13重量部)、ジクロロメタン(100重量部)を加え、120時間攪拌する。反応液をろ紙でろ過後、ろ液を12時間静置する。上層のジクロロメタン層を除き、下層のFC-72層中のFC-72をエバポレーター、及び真空ポンプで揮発させ、目的の化合物11(40重量部; nは平均21, n'は平均22である)を得た。化合物1~11、或いはこれらに類する材料を用いた場合、これら自身250 nm近傍の光を受けて構造の変化する材料なので光照射の波長によっては別に光反応性物質を用いなくとも本発明の物品となりうる。これら材料は250 nm近傍の光を受けてアミド結合等が切断し、カルボキシル基等のアミド結合に比べて親水性のある残基ができるため、切断前に比べてその周りの表面の親水性が高くなる。そのため撥水性が低下するものと考えられる。

【0051】また凹凸のある表面を形成した後、含フッ素化合物を塗布することによっても超撥水表面が形成可能である。凹凸のある表面を形成する方法は塗料中に適切な大きさの微粒子を分散させ、目的の物品表面に塗布することによって作製できる。塗料としては建物の外壁に塗装する塗料、室内用の塗料、自動車・オートバイ・自転車等用の塗料、船舶の外側や内側用塗料等特に限定はない。ここで用いる微粒子は耐溶剤性を考慮すると前述の材料が好ましい。次に含フッ素化合物を塗布する。含フッ素化合物としては前述のものが挙げられる。この他に末端にSiR<sub>3</sub>(ここで、RはOCH<sub>3</sub>、OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、CH<sub>3</sub>またはC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>である)が存在するものは塗布後加熱することで表面と科学的に結合するので超撥水性を長く保つという点で好ましい。このような材料としては、たとえばチッソ株式会社製のサイラエース(片末端がSiR<sub>3</sub>、もう一方の末端がアミノ基またはエポキシ基である)とパーフルオロアルキル鎖またはパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基やアミノ基の材料とを縮合させることによって得られる。

【0052】本発明の用途としては活版が挙げられる。このほか部分的に着色を施すことが可能なのでブローチ、プレスレット、指輪等のアクセサリ類、花瓶、絵、装飾板ガラス等の装飾品類等が挙げられる。また微細加工技術への適用も可能と考えられる。これは光照射により撥水性の低下した部分に親水性の樹脂の溶液を塗布後乾燥することで、結果として光照射部分を山に、光の未照射部分を谷とする加工が可能となるからである。これはレジストによるパターン形成等への応用も考えられる。樹脂溶液に着色剤（染料や顔料）を混ぜておけば立体感のある塗装も可能となる。これは上記装飾品の模様を描く際に用いることもできる。

【0053】なお画像形成後（またはパターンニング後）、室内等に放置しておくとき光の未照射部分も超撥水性が失われることがある。これは室内の蛍光灯等から発生する280 nm以上の波長によって光反応性物質が親水性の構造に変化するためである。そこで画像形成後（またはパターンニング後）、光反応性物質を除去することによって室内等に放置しておいてもその画像（またはパターン）の変化を防ぐことができる。除去の方法は光反応性物質の溶解する有機溶媒で洗浄する等の方法が考えられるが、形成した画像（またはパターン）が変化しない方法であれば特に限定はない。この操作を行うことで、この物品を活版等として取り扱う際の利便性が高まると考えられる。

#### 【0054】

【実施例】本発明を以下の実施例により説明するが、それらは単なる説明のためのものであり、本発明は実施例によって制限されるものではない。

#### 実施例1

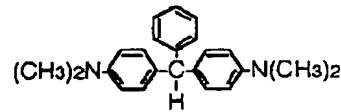
この実施例では、超撥水性を示す表面を形成するための塗料の作製方法を示す。油化シェル・エポキシ（株）製のエポキシ樹脂（EP1004）（44重量部）、丸善石油化学（株）製のフェノール樹脂マルカリンカーM（30重量部）、北興化学製の硬化促進剤であるトリエチルアンモニウムカリボール塩（商品名TEA-K）（1重量部）をエチルメチルケトン（950重量部）と酢酸エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル（50重量部）の混合溶剤に溶解し、これに含フッ素化合物として化合物1（2重量部）を加えよく攪拌する。次に日本アエロジル（株）製アエロジル130（平均粒径は0.016μm）（8重量部）と日本シリカ工業（株）製Nipsil E-220A（平均粒径は1.5mm）（8重量部）を加え十分に攪拌する。こうして超撥水性を示す表面を形成するための塗料（後述の実施例28では超撥水塗料と記述する）が作製される。なおアエロジル130はNipsil E-220Aの約1/94の粒径である。

【0055】この塗料に長さ3 cm、幅2 cm、厚さ1 mmのガラス板を10秒間浸漬した後、速度3 cm/秒で引き上げる。このガラス板を120℃で30分間、引き続き200℃で45分間加熱することで、水との接触角が150°以上の表

面、即ち超撥水性の表面を有するガラス板が作製される。次にこのガラス板表面に光反応性物質を塗布する。マラカイトグリーン系のフォトクロミック化合物であるビス[4-（ジメチルアミノ）フェニレン]フェニルメタン（以後、化合物17と記述する）（1重量部）をジクロロメタン（99重量部）に溶解する。

【0056】

【化22】



化合物17

こうして作製された化合物17のジクロロメタン溶液に、先に作製した超撥水性の表面を有するガラス板を10秒間浸漬した後、速度3 cm/秒で引き上げる。このガラス板を40℃で30分間乾燥する。こうして超撥水性を有する表面の上に化合物17が塗布される。化合物17を塗布後も表面は超撥水性を示していた。

【0057】この表面に部分的に東芝硝子（株）製ガラスフィルターUV-D36Bを介してウシオ電機（株）製500 Wキセノンランプで光を2分間照射する。光の強度は6.6 ミリワット/平方センチメートルである。これによって、光照射部分は水との接触角が90°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を有していた。なおUV-D36Bは300～400 nmの波長の光を透過する。

【0058】次にアルドリッチ社製ポリアクリル酸（平均分子量約450,000）（0.01重量部）を水（999.99重量部）に溶解し、0.001重量部のポリアクリル酸水溶液（1,000重量部）を調製する。この水溶液の中に上記の光を照射されたガラス板を10秒間浸漬した後、速度3 cm/秒で引き上げる。光照射された部分にポリアクリル酸水溶液が付着する。このガラス板を120℃で30分間乾燥する。次に日東紡績（株）製ポリアリルアミンPAA-10C（1重量部）（平均分子量約10,000）を水（999重量部）に溶解し、0.01重量部のポリアリルアミン水溶液（1,000重量部）を調製する。（元々PAA-10Cは10重量部の水溶液になっている。）この水溶液の中に上記の光を照射されたガラス板を10秒間浸漬した後、速度3 cm/秒で引き上げる。ポリアクリル酸の付着部分にポリアリルアミン水溶液が付着する。この付着部分ではポリアリルアミンとポリアクリル酸が塩を形成する。ガラス板を水で洗い、余分のポリアリルアミン（ポリアクリル酸と塩を形成しなかったもの）を除去する。ポリアリルアミンとポリアクリル酸の塩は親水性は高いが水にほとんど溶解しない。そのためこの洗浄によってはガラス板から完全には除去されない。その後このガラス板を120℃で30分間乾燥する。

【0059】乾燥後ポリアリルアミンとポリアクリル酸

が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。なお乾燥後ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分は最大高さ10μmのポリアクリル酸とポリアリルアミンからなる樹脂の凸部分ができていた。このことからこの方法が凹凸形成技術となりうることもわかった。

#### 実施例2

実施例1で作製したポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板をジクロロメタンで洗い、表面の化合物17を除去する。このガラス板を40℃で30分間乾燥後、先ほど照射を受けなかった部分にフィルターをUV-D368からバイレックス製のガラス(280 nm以上の波長の光を透過する)に代える以外は同様の光源・照射時間で光照射したが、光照射された表面は超撥水性を保ったままであった。これは光反応性物質である化合物17を除去したためと考えられる。

【0060】一方、ジクロロメタンで洗浄しなかったガラス板は上記光照射によって超撥水性は失われ、照射部分の水との接触角は90°になった。以上より光反応性物質を除去する操作によってガラス板上の画像の光(280 nm以上の波長)による変化防ぐことが可能であることが示された。一般の事務等蛍光灯による照明の光は280 nm以上の波長の光である。そのため280 nm以上の波長の光により画像が安定であることは暗室等の準備が不用となるため、この物品を活版等として取り扱う際の利便性が高まると考えられる。

#### 実施例3

0.001重量%のポリアクリル酸水溶液(1,000重量部)に日本アエロジル(株)製アエロジル200(平均粒径0.012 μm)(50重量部)を加える以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は30°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。これにより微粒子(アエロジル200)を添加した方がポリアリルアミンとポリアクリル酸の付着している部分の接触角を下げられることが示された。

#### 実施例4

0.001重量%のポリアクリル酸水溶液(1,000重量部)に日本シリカ工業(株)製Nipsil E-200(平均粒径3.0 μm)(50重量部)を加える以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は30°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。これにより微粒子(Nipsil E-200)を添加した方がポリアリルアミンとポリアクリル酸の付着している部分の接触角を下げられることが示された。

#### 比較例1

0.001重量%のポリアクリル酸水溶液(1,000重量部)に

日本アエロジル(株)製アエロジル300(平均粒径0.007 μm)(50重量部)を加える以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は50°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。これにより微粒子(アエロジル300)を添加した方がポリアリルアミンとポリアクリル酸の付着している部分の接触角を下げられることが示された。しかしアエロジル200を用いたものより接触角低下の程度は小さかった。

#### 比較例2

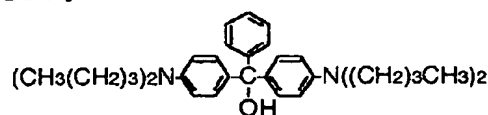
0.001重量%のポリアクリル酸水溶液(1,000重量部)に日本シリカ工業(株)製Nipsil E-150J(平均粒径4.0 μm)(50重量部)を加える以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は50°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。これにより微粒子(Nipsil E-150J)を添加した方がポリアリルアミンとポリアクリル酸の付着している部分の接触角を下げられることが示された。しかしNipsil E-200を用いたものより接触角低下の程度は小さかった。

#### 実施例5

化合物17(1重量部)の代わりにビス[4-(ジブチルアミノ)フェニル]フェニルメタノール(以後化合物18と記述)(1重量部)を用いる以外は実施例1と同様にして、ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0061】

【化23】



化合物18

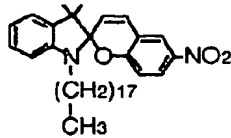
このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。なお、化合物18の合成はブルチン・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・オブ・ジャパン、1988年、第61巻、2321頁記載の方法で行った。

#### 実施例6

化合物17(1重量部)の代わりに1-n-オクタデシル-3,3-ジメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾスピラン(以後化合物19と記述)(1重量部)を用いる以外は実施例1と同様にして、ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【 0 0 6 2 】

【化24】



### 化合物 19

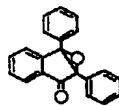
このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は $70^{\circ}$ まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。なお、化合物19の合成はケミストリー・レターズ、1990年、555頁記載の方法で行った。

### 实施例7

化合物17(1重量部)の代わりに2,3-ジフェニル-1-イン  
デノンオキシド(以後化合物20と記述)(1重量部)を  
用いる以外は実施例1と同様にして、ポリアリルアミン  
とポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板  
を作製した。

【0063】

【化25】



**化合物20**

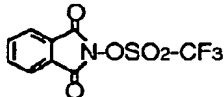
このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は70°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。なお、化合物20の合成はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・エデュケーション、1971年、第48巻、554頁記載の方法で行った。

### 实施例8

化合物17(1重量部)の代わりにトリフルオロメタンスルホニルオキシベンズイミド(以後化合物21と記述)(1重量部)を用い、色ガラスフィルターをUV-D36Bの代わりに東芝硝子(株)製UV-D33Sを用いる以外は実施例1と同様にして、ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【 0 0 6 4 】

【化26】



化合物21

このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は $70^\circ$ まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

### 实施例9

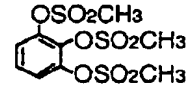
10

26

化合物21(1重量部)の代わりにトリス(ベンゼンスルホンルオキシ)ベンゼン(以後化合物22と記述)(1重量部)を用いる以外は実施例8と同様にして、ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【 0 0 6 5 】

【化27】



**化合物22**

このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は $70^\circ$ まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

### 实施例10

化合物21 (1重量部) の代わりにN-シクロヘキシルパラトルエンスルホンルアミド (以後化合物23と記述) (1重量部) を用いる以外は実施例8と同様にして、ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【 0 0 6 6 】

【化28】



化合物 23

30

このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は $70^{\circ}$ まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

### 实施例11

以下の3つの材料（EP1004（44重量部）、マルカリンカーM（30重量部）、TEA-K（1重量部））の代わりに昭和電工（株）製グラスレジンGR650（50重量部）を用いる以外は実施例1と同様にして、ポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0067】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

40

## 实施例12

油化シェル・エポキシ(株)製のEP1004(44重量部)、丸善石油化学(株)製のマルカリンカーM(30重量部)、北興化学製のTEA-K(1重量部)をエチルメチルケトン(950重量部)と酢酸エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル(50重量部)の混合溶剤に溶解し、これに含フッ素化合物として化合物1(2重量部)を加え良く攪拌する。次に日本アエロジル(株)製アエロジル130(8重量部)と日本シリカ工業(株)製Nipsil E-220A(8

50

重量部)を加え十分に攪拌する。こうして超撥水性を示す表面を形成するための塗料が作製される。

【0068】この塗料に長さ3 cm、幅2 cm、厚さ1 mmのガラス板を10秒間浸漬した後、速度3 cm/秒で引き上げる。このガラス板を120°Cで30分間、引き続き200°Cで45分間加熱することで、水との接触角が150°以上の表面、即ち超撥水性の表面を有するガラス板が作製される。次に化合物12(1重量部)をジクロロメタン(99重量部)に溶解する。この溶液に、先に作製した超撥水性の表面を有するガラス板を10秒間浸漬した後、速度3 cm/秒で引き上げる。このガラス板を40°Cで30分間乾燥する。化合物12を塗布後も表面は超撥水性を示していた。

【0069】この表面に部分的に東芝硝子(株)製色ガラスフィルターUV-D36Bを介してウシオ電機(株)製500 Wハセノンランプで光を2分間照射する。すると光照射部分は水との接触角が90°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を有していた。次に東京化成製トリメトキシメチルシランを内側の寸法が縦3 cm、横2 cm、高さ5 mmのガラス製容器に入れる。入れる量は高さ4 mmのところまでである。即ち上は1 mm空いている。上記ガラス板の光の照射部分と非照射部分を有する表面に水を吸わせたスポンジを押し当てた後、トリメトキシメチルシランを入れた容器の上にふたをするように置く。この際、光の照射部分と非照射部分を有する表面を内側にする。即ちトリメトキシメチルシランの蒸気が光の照射部分と非照射部分を有する表面に触れるようにする。この状態で1日間放置する。なおスポンジを押し当てた際、水の付着量は肉眼では表面に水の存在が確認できないくらいわずかに付いている状態に加減する。またガラス板は容器の中に落下しないよう裏面と容器をテープ等で固定する。

【0070】放置後光照射部分は水との接触角が60°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例13

トリメトキシメチルシランの代わりに東京化成製トリメトキシ-n-オクタデシルシランを用い、放置時間が1日ではなく10日間にする以外は実施例12と同様にして処理を行った。その結果、ガラス板の光照射部分は水との接触角が70°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例14

トリメトキシメチルシランの代わりに東京化成製トリメトキシ-n-フェニルシランを用い、放置時間が1日ではなく3日間にする以外は実施例12と同様にして処理を行った。その結果、ガラス板の光照射部分は水との接触角が70°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例15

トリメトキシメチルシランの代わりに東京化成製トリエ

トキシメチルシランを用い、放置時間が1日ではなく2日間にする以外は実施例12と同様にして処理を行った。その結果、ガラス板の光照射部分は水との接触角が60°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例16

トリメトキシメチルシランの代わりに東京化成製テトラメチルオルソシリケートを用いる以外は実施例12と同様にして処理を行った。その結果、ガラス板の光照射部分は水との接触角が50°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例17

トリメトキシメチルシランの代わりに東京化成製テトラ-n-ブチルオルソシリケートを用い、放置時間が1日ではなく10日間にする以外は実施例12と同様にして処理を行った。その結果、ガラス板の光照射部分は水との接触角が70°まで低下した。しかし光の非照射部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例18

化合物1(2重量部)の代わりに化合物2(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0071】このガラス板のボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は55°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例19

化合物1(2重量部)の代わりに化合物3(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0072】このガラス板のボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例20

化合物1(2重量部)の代わりに化合物4(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0073】このガラス板のボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は55°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例21

化合物1(2重量部)の代わりに化合物5(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてボリアリルアミンとボリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。



【0074】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例22

化合物1(2重量部)の代わりに化合物6(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0075】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は55°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例23

化合物1(2重量部)の代わりに化合物7(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0076】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例24

化合物1(2重量部)の代わりに化合物8(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0077】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は55°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例25

化合物1(2重量部)の代わりに化合物9(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0078】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は60°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例26

化合物1(2重量部)の代わりに化合物10(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0079】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は55°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例27

化合物1(2重量部)の代わりに化合物11(2重量部)を用いる以外は実施例1と同様にしてポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分を有するガラス板を作製した。

【0080】このガラス板のポリアリルアミンとポリアクリル酸が付着している部分の水との接触角は50°まで低下した。しかしその他の部分は超撥水性を保っていた。

#### 実施例28

図1に示す印刷装置によって印刷の実験をした。その結果本発明の方法で印刷できることを確認した。なお、ドラム状の活版1の作製方法は後述する。

【0081】この印刷装置の原理は次の通りである。ドラム状の活版1に水性インキ溜2の中の水性インキ3をインキ元ローラー4、インキ付けローラー5を介して必要部分に付着させる。活版に付着したインキが、用紙搬送ベルト用ロール6で駆動している用紙搬送ベルト7によって搬送されてきた用紙8に付着し印刷が完了する。

【0082】ドラム状の活版1の作製方法は以下の通りである。直径10 cm、長さ21 cmのアルミ製円筒に実施例1で作製した超撥水塗料を実施例1と同様のディップ法で塗布し、更に実施例1と同様の条件で乾燥した。次に実施例1で作製した化合物12のジクロロメタン溶液を実施例1と同様のディップ法で塗布し、更に実施例1と同様の条件で乾燥した。

【0083】次に超撥水塗料と化合物12を塗布したアルミ製円筒9を図2に示す活版作製装置によって活版に加工する。その方法は以下の通りである。まずアルミ製円筒9を円筒が回転できるように運搬台10に装着する。これを運搬台搬送ベルト11に置く。円筒表面にレーザー13の光をミラー14とポリゴンミラー15を介して照射し、潜像を形成する。潜像形成後の表面に噴霧器16によって実施例1で用いた0.001重量%のポリアクリル酸水溶液を噴霧後、温風器19で表面を乾燥する。次に噴霧器20によって実施例1で用いた0.01重量%のポリアリルアミン水溶液を噴霧後、散水器22で水をかけ、余分のポリアリルアミン(ポリアクリル酸と塩を形成しないもの)を除去する。最後に恒温層23(内部の温度は120°C)で乾燥し、図1の印刷装置で用いる活版を得た。

#### 実施例29

図3に示す方法で超撥水表面に凹凸を形成した。実施例1で作製した超撥水表面を有するガラス板25(化合物12を塗布したもの)にマスク26を介して紫外線ランプ27より発せられる紫外光を照射する。紫外光照射後、このガラス板を実施例1で調製した0.001重量%のポリアクリル酸水溶液に実施例1で調製した0.01重量%のポリアリルアミン水溶液に実施例1と同様の条件で浸漬し、さらに実施例1と同様の条件で乾燥する。以上の操作によって超撥水表面上に高さ約10μmのポリアクリル酸とポリアリルアミンからなる樹脂の丘28が形成された。この方法

を用いれば表面に凹凸を形成することが可能であることが示された。

【0084】

【発明の効果】本発明により、光照射等の処理により水との接触角が70°以下の部分を有する超撥水表面を有する物品を提供することが可能になった。この技術を用いることにより新しい印刷技術を提供することも可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の印刷装置の模式図である。

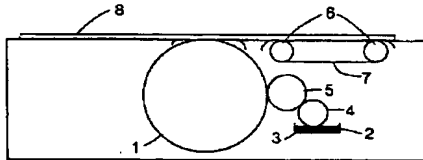
【図2】本発明の印刷装置に用いる活版の作製装置の模式図である。

【図3】本発明の凹凸形成方法の説明図である。

【符号の説明】

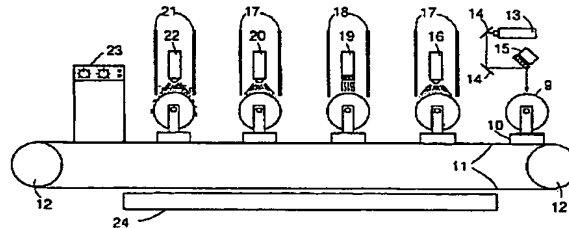
- 1 活版
- 2 インキ溜
- 3 水性インキ
- 4 インキ元ローラー
- 5 インキ付けローラー
- 6 用紙搬送ベルト用ロール
- 7 用紙搬送ベルト
- 8 用紙

【図1】

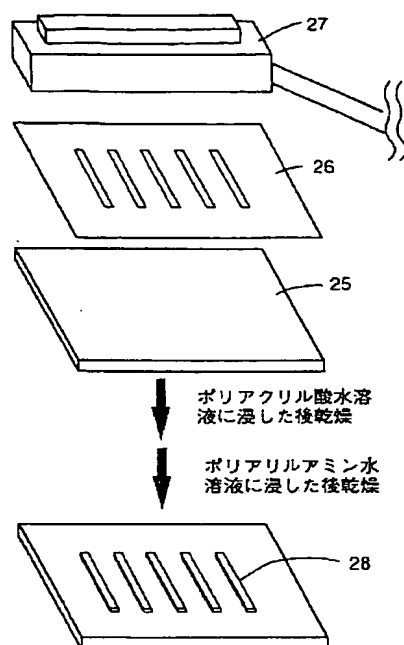


- \* 9 超撥水塗料と化合物12を塗布したアルミ製円筒
- 10 運搬台
- 11 運搬台搬送ベルト
- 12 運搬台搬送ベルト用ロール
- 13 レーザー
- 14 ミラー
- 15 ポリゴンミラー
- 16 噴霧器
- 17 噴霧液の遮蔽板
- 18 温風の遮蔽板
- 19 温風器
- 20 噴霧器
- 21 散水液の遮蔽板
- 22 散水器
- 23 恒温層
- 24 バット
- 25 実施例1で作製した超撥水表面を有するガラス板  
(化合物12が塗布してあるもの)
- 26 マスク
- 27 紫外線ランプ
- 28 ポリアクリル酸とポリアリルアミンからなる樹脂
- \* (超撥水表面に対して凸部分になる)

【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 豊

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内